

Japanese Patent Laid-open No. SHO 59-217709 A

Publication date : December 7, 1984

Applicant : Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.

Title : Modified low molecular weight propylene polymer and
5 process for producing the same

2. Scope of Claim for Patent

(1) A modified low molecular weight propylene polymer
copolymerized by grafting an unsaturated carboxylic acid
10 derivative composition unit, which is derived from an
unsaturated carboxylic acid, an acid anhydride thereof, or
an ester thereof, to a substantially linear low molecular
weight propylene polymer, wherein

(A) the low molecular weight propylene polymer has a
15 propylene component unit (a) in the range of 60 to 100 wt%
and a component other than propylene, an α -olefin
component unit (b), which has carbon atoms within the range
of 2 to 20, in the range of 0 to 40 wt%, where the total of
the unit (a) and the unit (b) is 100;

20 (B) an intrinsic viscosity $[\eta]$ measured at 135°C in a
decalin solvent falls within the range of 0.03 to 0.8 dl/g;

(C) a molecular weight distribution expressed by
weight average molecular weight/number average molecular
weight falls within the range of 1 to 8;

25 (D) a melting point measured by a differential
scanning calorimeter falls within the range of 120°C to
165°C;

(E) a softening point expressed in terms of
penetration degree measured by applying a constant weight
30 in accordance with thermomechanical analysis (TMA) falls
within the range of 50°C to 160°C;

(F) a crystallization degree measured by X-ray diffraction falls within the range of 20 to 65%;

(G) a graft ratio of the unsaturated carboxylic acid derivative component unit (c) falls within the range of
5 0.01 to 20 parts by weight relative to 100 parts by weight of the low molecular weight propylene polymer;

(H) the content of a terminal vinyl-type unsaturated bond of the modified low molecular weight polymer falls within the range of 0.004 mole or less per 100 g of the
10 modified low molecular weight polymer; and

(I) the content of a modified gelatinous polymer in the modified low molecular weight polymer falls within the range of 0.05 g or less per 100 g of the modified low molecular weight polymer.

15 (2) A process for producing a modified low molecular weight propylene polymer satisfying the following conditions (A) to (I) by reacting

a substantially linear low molecular weight propylene polymer satisfying the following conditions (A) to (F) and
20 having the content of a terminal vinyl-type unsaturated bond per 100g in the range of 0.005 mole or less

with an unsaturated carboxylic acid derivative, which is composed of an unsaturated carboxylic acid, an acid anhydride thereof or an ester thereof, falling within the
25 range of 0.01 to 20 parts by weight relative to 100 parts by weight of the low molecular weight propylene polymer, while heating,

(A) the low molecular weight propylene polymer has a propylene component unit (a) in the range of 60 to 100 wt%
30 and a component other than propylene, an α -olefin component unit (b), which has carbon atoms in the range of 2 to 20, in the range of 0 to 40 wt%, where the total of the unit (a) and the unit (b) is 100;

(B) an intrinsic viscosity $[\eta]$ measured at 135°C in a decalin solvent falls within the range of 0.03 to 0.8 dl/g;

(C) a molecular weight distribution expressed by weight average molecular weight/number average molecular weight falls within the range of 1 to 8;

(D) a melting point measured by a differential scanning calorimeter falls within the range of 120°C to 165°C;

(E) a softening point expressed in terms of penetration degree measured by applying a constant weight in accordance with thermomechanical analysis (TMA) falls within the range of 50°C to 160°C;

(F) a crystallization degree measured by X-ray diffraction falls within the range of 20 to 65%;

(G) a graft ratio of the unsaturated carboxylic acid derivative component unit (c) falls within the range of 0.01 to 20 parts by weight relative to 100 parts by weight of the low molecular weight propylene polymer;

(H) the content of a terminal vinyl-type unsaturated bond of the modified low molecular weight polymer falls within the range of 0.004 mole or less per 100 g of the modified low molecular weight polymer; and

(I) the content of a modified gelatinous polymer in the modified low molecular weight polymer falls within the range of 0.05 g or less per 100 g of the modified low molecular weight polymer.

The value of the α -olefin component unit other than propylene in the low molecular weight propylene polymer constituting the modified low molecular weight propylene polymer according to the present invention is measured by

¹⁵C-NMR spectroscopy.

The unsaturated carboxylic acid derivative component unit (c) constituting the modified low molecular weight propylene polymer according to the present invention is an
5 unsaturated carboxylic acid, an acid anhydride thereof, or an ester thereof having 3 to 20 carbon atoms, and preferably 4 to 10 carbon atoms. Specifically, the unit (c) includes unsaturated mono-carboxylic acids such as acrylic acid and methacrylic acid; unsaturated di-
10 carboxylic acids such as maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, citraconic acid, allylsuccinic acid, measaconic acid, glutaconic acid, endocis-bicyclo[2,2,1]hept-2-ene-5,6-dicarboxylic acid (nadic acid[®]), methylenedocis-bicyclo[2,2,1]hept-2-ene-5,6-
15 dicarboxylic acid (methylnadic acid[®]), tetrahydrophthalic acid, and methtylhexahydro phthalic acid; unsaturated dicarboxylic acid anhydrides such as maleic anhydride, itaconic anhydride, citraconic anhydride, allylsuccinic anhydride, glutaconic anhydride, nadic anhydride,
20 methylnadic anhydride, tetrahydrophthalic anhydride, and methtylhexahydro phthalic anhydride; lower alkyl esters of the unsaturated carboxylic acids such as methyl acrylate, ethyl methacrylate, monomethyl maleate, dimethyl maleate, diethyl fumarate, dimethyl itaconate, diisopropyl
25 citraconate, dibutyl glutaconate, monomethyl nadiate, dimethyl nadiate, monomethyl methylnadiate, dimethyl methylnadiate, and diethyl tetrahydrophthalate. They can be used in the mixture of two components or more. Of these unsaturated carboxylic acid derivative units, maleic acid,
30 maleic anhydride, nadic acid or nadic anhydride can be preferable.

The graft ratio of the unsaturated carboxylic acid derivative component unit (c) constituting the modified low

molecular weight propylene polymer according to the present invention is required to fall within the range of 0.01 to 20 parts by weight, further preferably 0.005 to 15 parts by weight, and particularly preferably, 0.1 to 10 parts by weight relative to 100 parts by weight of the low molecular weight propylene polymer base. If the graft ratio of the graft modified component (c) is smaller than 0.01 part by weight or larger than 20 parts by weight, the effect, as a lubricant, of the modified low molecular weight propylene polymer produced by graft copolymerization of the unsaturated carboxylic acid derivative component unit, the adhesiveness of a composition containing the modified propylene polymer to a foreign substrate, the printing properties of a molded product composed of the composition, the adherence properties of a lamicoat, and the coating properties of its chloride compound decrease.

The modified low molecular weight propylene polymer according to the present invention exhibits good solubility in certain types of solvents. The solution of the polymer dissolved in such a solvent can be used as a coating agent for various substrates such as a metal, polyolefin, and glass; a surface preparation agent for inorganic filler and glass fiber, an adhesive agent and a paint. Examples of the solvent that is preferably used for such purposes include halogenated hydrocarbons such as carbon tetrachloride, trichloroethylene, chloroform, and chlorobenzene; and hydrocarbons such as cyclohexane and cyclohexene.

Furthermore, the modified low molecular weight propylene polymer according to the present invention can be used by processing it through extrusion molding, injection

molding, hollow molding, and vacuum molding into various types of molded products such as a film, sheet, hollow bottle, and pipe, in the same manner as in a general propylene polymer or copolymer. For such various usages, a
5 stabilizer, antioxidant, UV absorber, pigment, dye and various types of fillers can be appropriately added.

The modified low molecular weight propylene polymer according to the present invention can be used by blending it with other resins and rubbers as an improver for them.
10 For example, the polymer can be used by blending it with polyethylene, polypropylene, poly-4-methyl-1-pentene, ethylene-propylene copolymer, ethylene-1-butene copolymer and the like.

The coating properties, adhesiveness and printing
15 properties of various types of molded products such as a film, sheet, tube, pipe, and hollow bottle obtained from these compositions by general molding methods can be also improved by a solvent. The same effects can be generally observed in the case that amorphous copolymer rubber is
20 blended. However, this case has a drawback in that the mechanical strength and hardness of the composition after blending it decreases. In contrast, the composition having the modified low molecular weight propylene polymer according to the present invention blended therein is free
25 from such a drawback since it still has crystallinity.

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—217709

⑤ Int. Cl.³
C 08 F 255/02
8/46
// (C 08 F 255/02
220/00
222/00)

識別記号

庁内整理番号
7167—4 J
7308—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)12月7日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑭ 変性プロピレン低分子量重合体およびその製法

⑯ 発明者 船越克己
広島県佐伯郡大野町230番地の4
7

⑰ 特 願 昭58—90798

⑰ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関3丁目2
番5号

⑱ 出 願 昭58(1983)5月25日

⑱ 発明者 糸井秀行
広島県佐伯郡大野町74番地の10
6

⑲ 代理人 弁理士 山口和

明 細 書

1. 発明の名称

変性プロピレン低分子量重合体およびその製法

2. 特許請求の範囲

(i) 実質上線状のプロピレン低分子量重合体に、不飽和カルボン酸、その酸無水物またはそのエステルからなる不飽和カルボン酸誘導体成分単位がグラフト共重合した変性プロピレン低分子量重合体であって、

(A) 該プロピレン低分子量重合体が、プロピレン成分単位(a)が60ないし100重量%およびプロピレン以外の炭素原子数が2ないし20の範囲にある α -オレフィン成分単位(b)が0ないし40重量%の範囲(ここで(a)と(b)の合計は100である。)にあり、

(B) デカリン溶媒中で135℃で測定した極限粘度(η)が0.03ないし0.8 dl/gの範囲にあり、

(C) 重量平均分子量/数平均分子量で表わした

分子量分布が1ないし8の範囲にあり、

(D) 示差走査熱量計で測定した融点が120ないし165℃の範囲にあり、

(E) 定荷重針入度法(TMA法)で測定した軟化点が50ないし160℃の範囲にあり、

(F) X線回折法で測定した結晶化度が20ないし65%の範囲にあり、

(G) 該不飽和カルボン酸誘導体成分単位(c)のグラフト割合が該プロピレン低分子量重合体100重量部に対して0.01ないし20重量部の範囲にあり、

(H) 該変性低分子量重合体中の末端ビニル型不飽和結合の含有量が該変性低分子量重合体100g当たりに0.004モル以下の範囲にあり、

(I) 該変性低分子量重合体中のゲル状変性重合体の含有率が該変性低分子量重合体100g当たりに0.05g以下の範囲にあること、を特徴とする変性プロピレン低分子量重合体。

(2) 下記(A)ないし(F)の要件を充足しかつ100g中

の末端ビニル型不飽和結合の含有量が0.005モル以下の範囲にある実質上線状のプロピレン低分子量重合体と該プロピレン低分子量重合体100重量部に対して0.01ないし20重量部の範囲の不飽和カルボン酸、その酸無水物またはそのエステルからなる不飽和カルボン酸誘導体とを、加熱下に反応させることにより、下記(A)ないし(I)の要件を充足する変性プロピレン低分子量重合体の製造方法。

- (A) 該プロピレン低分子量重合体が、プロピレン成分単位(a)60ないし100重量%およびプロピレン以外の炭素原子数が2ないし20の範囲にある α -オレフィン成分単位(b)が0ないし40重量%の範囲(ここで(a)と(b)の合計は100である。)にあること、
- (B) デリカン溶媒中で135℃で測定した極限粘度(η)が0.03ないし0.8 dl/gの範囲にあること、
- (C) 重量平均分子量/数平均分子量で表わした分子量分布が1ないし8の範囲にあること、

- 3 -

3. 発明の詳細な説明

本発明は、新規なプロピレン低分子量重合体の不飽和カルボン酸誘導体によるグラフト共重合変性物に関する。さらに詳しくは、ゲル状変性重合体の含有率が著るしく少ない変性プロピレン低分子量重合体に関する。

従来、エチレン成分を主成分とするエチレン低分子量重合体はエチレン成分を主成分とする α -オレフィンをチタンやバナジウムを主成分とする遷移金属系触媒の存在下に中低圧法によって重合することによって直接製造する方法、高圧法または中低圧法によって重合した高分子量のエチレン系の重合体を熱減成法やラジカル減成法によって低分子量化する方法などによって工業的に製造されている。また、これらの低分子量エチレン重合体にマイレン酸、無水マイレン酸などの不飽和カルボン酸誘導体成分をグラフト共重合した変性エチレン系重合体も製造され、種々の用途に広く利用されている。しかし、これらの変性エチレン低分子量重合体はい

- 5 -

- (D) 示差走査熱量計で測定した融点が120ないし165℃の範囲にあること、
- (E) 定荷重針入度法(TMA法)で測定した軟化点が50ないし160℃の範囲にあること、
- (F) X線回折法で測定した結晶化度が20ないし65%の範囲にあること、
- (G) 該不飽和カルボン酸誘導体成分単位(c)のグラフト割合が該プロピレン低分子量重合体100重量部に対して0.01ないし20重量部の範囲にあること、
- (H) 該変性低分子量重合体中の末端ビニル型不飽和結合の含有量が該変性低分子量重合体100g当りに0.004モル以下の範囲にあること、
- (I) 該変性低分子量重合体中のゲル状変性重合体の含有率が該変性低分子量重合体100g当りに0.05g以下の範囲にあること。

- 4 -

ずれも融点および軟化点が低く、耐熱性の要求される用途には使用できない。

一方、プロピレン成分を主成分とする立体規則性でかつ結晶性を有するプロピレン低分子量重合体は、エチレン低分子量重合体とは異なり、プロピレン成分を主成分とする α -オレフィンを遷移金属触媒の存在下に重合することによって直接製造することは不可能であった。ただし、プロピレンを主成分とする α -オレフィンを前記遷移金属触媒の存在下に中低圧法で重合させることによって立体規則性で結晶性のプロピレン系重合体を製造する際に、抽出して得られるアタクチックプロピレン低分子量重合体は非晶性で融点および軟化点も低く、これを変性しても耐熱性の要求される用途には利用できない。

従来、プロピレン成分を主成分とする立体規則性でかつ結晶性を有するプロピレン低分子量重合体を製造する方法としては、前述の中低圧法で重合された立体規則性でかつ結晶性を有する高分子量のプロピレン重合体を熱減成または

- 6 -

ラジカル滅成によって低分子量化する方法が採用されている。この方法で得られるプロピレン低分子重量重合体はその分子鎖末端に少なからずのビニル型炭素・炭素不飽和結合を含有しているので、これをマレイン酸や無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸誘導体でグラフト共重合させてもゲル状変性重合体含量の著しく多い変性プロピレン低分子重量重合体が得られるに過ぎなかった。このようなゲル状変性重合体を多量に含む変性プロピレン低分子重量重合体を、塗料、コーティング被膜、インキ用添加剤などの製造原料として使用しても優れた性能を発揮することは不可能であった。

本出願人は、特定の遷移金属触媒を使用して特異の重合処法を採用することにより、プロピレンを主成分とする α -オレフィンから直接にビニル型炭素・炭素不飽和結合の含有率が低く、立体規則性でかつ結晶性を有するプロピレン低分子重量重合体が得られることを見出し、すでに提案した。

- 7 -

- ン成分単位(a)が60ないし100重量%およびプロピレン以外の炭素原子数が2ないし20の範囲にある α -オレフィン成分単位(b)が0ないし40重量%の範囲(ここで(a)と(b)の合計は100である。)にあり、
- (B) デカリン溶媒中で135℃で測定した極限粘度[η]が0.03ないし0.8dl/gの範囲にあり、
- (C) 重量平均分子量/数平均分子量で表わした分子量分布が1ないし8の範囲にあり、
- (D) 示差走査熱量計で測定した融点が120ないし165℃の範囲にあり、
- (E) 定荷重針入度法(TMA法)で測定した軟化点が50ないし160℃の範囲にあり、
- (F) X線回折法で測定した結晶化度が20ないし65%の範囲にあり、
- (G) 該不飽和カルボン酸誘導体成分単位(c)のグラフト割合が該プロピレン低分子重量重合体100重量部に対して0.01ないし20重量部の範囲にあり、

- 9 -

本発明者らは、かかる新規なプロピレン低分子重量重合体に不飽和カルボン酸誘導体をグラフト共重合させると、ゲル状変性重合体含有率の著しく少ない変性プロピレン低分子重量重合体が容易に得られることを見出し、本発明に到達した。本発明によれば、本発明の変性低分子重量重合体はゲル状変性重合体の含有量が少ないので、これらの変性プロピレン低分子重量重合体をそのままあるいはさらにハロゲン化した変性プロピレン低分子重量重合体を溶剤、塗料、コーティング被膜、インキ用添加剤などの用途に使用すると、耐熱性、表面硬度、密着性などに優れた被膜が得られるという特徴を有している。

本発明を概説すれば、本発明は、実質上線状のプロピレン低分子重量重合体に、不飽和カルボン酸、その酸無水物またはそのエステルからなる不飽和カルボン酸誘導体成分単位がグラフト共重合した変性プロピレン低分子重量重合体であって、

(A) 該プロピレン低分子重量重合体が、プロピレ

- 8 -

- (B) 該変性低分子重量重合体中の末端ビニル型不飽和結合の含有量が該変性低分子重量重合体100g当りに0.004モル以下の範囲にあり、
- (I) 該変性低分子重量重合体中のゲル状変性重合体の含有率が該変性低分子重量重合体100g当りに0.05g以下の範囲にあること、
- を特徴とする変性プロピレン低分子重量重合体、を物質発明の要旨とし、さらに、
- 前記(A)ないし(B)の要件を充足しかつ100g中の末端ビニル型不飽和結合の含有量が0.005モル以下の範囲にある実質上線状のプロピレン低分子重量重合体と該プロピレン低分子重量重合体100重量部に対して0.01ないし20重量部の範囲の不飽和カルボン酸、その酸無水物またはそのエステルからなる不飽和カルボン酸誘導体とを、加熱下に反応させることにより、前記(A)ないし(I)の要件を充足する変性プロピレン低分子重量重合体の製造方法、を製法発明の要旨とする。

- 10 -

本発明の変性プロピレン低分子量重合体を構成するプロピレン低分子量重合体中のプロピレン成分単位(a)の組成は、60ないし100重量%の範囲にあることが必要であり、さらには70ないし100重量%の範囲にあることが好ましい。また、プロピレン以外の構成成分の α -オレフィン成分単位(b)の組成は0ないし40重量%の範囲にあることが必要であり、さらには0ないし30重量%の範囲にあることが好ましい。ここで、いずれの場合にも、(a)と(b)との合計は100である。

本発明の変性プロピレン低分子量重合体を構成するプロピレン低分子量重合体中のプロピレン以外の α -オレフィン成分単位(b)は炭素原子数が2ないし20、好ましくは2ないし18の範囲にある α -オレフィン成分単位である。 α -オレフィン成分単位として具体的には、エチレン、1-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテ

-11-

2,1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸(メチルナジック酸[®])、テトラヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸などの不飽和ジカルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水アリルコハク酸、無水グルタコン酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸などの不飽和ジカルボン酸無水物、アクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジイソプロピル、グルタコン酸ジブチル、ナジック酸モノメチル、ナジック酸ジメチル、メチルナジック酸モノメチル、メチルナジック酸ジメチル、テトラヒドロフタル酸ジエチルなどの該不飽和カルボン酸の低級アルキルエステル等があげられ、これらの2成分以上の混合成分であっても差しつかえない。これらの不飽和カルボン酸誘導体成分単位のうちでは、マレイン酸、無水マレイン酸、

-13-

ン、2-メチル-1-ペンテン、1-ヘブテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-アイコセンなどの成分単位を挙げることができる。

本発明の変性プロピレン低分子量重合体を構成するプロピレン低分子量重合体中のプロピレン以外の α -オレフィンの成分単位は、¹³C-NMRスペクトルによって測定した値である。

本発明の変性プロピレン低分子量重合体を構成する不飽和カルボン酸誘導体成分単位(c)は、炭素原子数が3ないし20、好ましくは4ないし10の範囲の不飽和カルボン酸、その酸無水物またはそのエステルである。具体的には、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和モノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アリルコハク酸、メサコン酸、グルタコン酸、エンドシス-ビシクロ(2,2,1)ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸(ナジック酸[®])、メチルエンドシス-ビシクロ(2,

-12-

ナジック酸または無水ナジック酸であることが好ましい。

本発明の変性プロピレン低分子量重合体を構成する不飽和カルボン酸誘導体成分単位(c)のグラフト割合は前記基剤プロピレン低分子量重合体100重量部に対して0.01ないし20重量部の範囲にあることが必要であり、さらには0.05ないし15重量部の範囲にあることが好ましく、0.1ないし10重量部の範囲にあることが特に好ましい。該グラフト変性成分(c)のグラフト割合が0.01重量部より小さいか、または20重量部より大きいと、該不飽和カルボン酸誘導体成分単位をグラフト共重合した変性プロピレン低分子量重合体の滑剤効果、該変性物を含む組成物の異種基体に対する接着性および該組成物からなる成形体の印刷特性、ラミコートの密着特性ならびにその塩素化物の塗膜特性は低下する。

本発明の変性プロピレン低分子量重合体中の末端ビニル型不飽和結合の含有量は該変性プロ

-14-

ビレン低分子量重合体 100g 当たり 0.004 モル以下の範囲にあることが必要であり、さらには 0.003 モル以下の範囲にあることが好ましい。また、該変性プロピレン低分子量重合体中のゲル状変性重合体の含有率は同様に 100g 当たり 0.05g 以下であることが必要であり、さらには 0.02g 以下の範囲にあることが好ましい。該変性プロピレン低分子量重合体中の末端ビニル型不飽和結合の含有量またはゲル状変性重合体の含有率が前記の範囲を越えると、いずれの場合にも滑剤効果、接着性、印刷特性、ラミコートの密着特性、塩素化物の塗膜特性がいずれも低下するようになる。なお、ここで該変性プロピレン低分子量重合体中の末端ビニル型不飽和結合の含有量およびゲル状変性重合体の含有率は次の方法によって測定した。

〔末端ビニル型不飽和結合含量〕

オルソジクロロベンゼンを溶媒として用い、JIS-K-0070に順じた方法で測定した。

-15-

性およびラミコートの密着特性はいずれも低下するようになり、また該変性物の塩素化物よりなる塗膜特性も低下するようになる。さらに、極限粘度〔 η 〕が小さくなりすぎても、前述の滑剤効果、組成物の接着性、成形体の印刷特性、ラミコートの密着特性および塗膜特性が劣るようになる。

本発明の変性プロピレン低分子量重合体の重量平均分子量／数平均分子量で表わした分子量分布 (M_w/M_n) はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定される。該変性プロピレン低分子量重合体の分子量分布は 1 ないし 8、好ましくは 1 ないし 7 の範囲である。GPC による分子量分布の測定は次方法に従って実施した。すなわち、溶媒としてオージクロロベンゼンを用い、溶媒 100 重量部に対し、ポリマー 0.04g (安定剤として 2,6-*tert*-ブチル-*p*-クレゾールをポリマー 100 重量部に対し 0.05g 添加) を加え、溶液としたあと、1 μ のフィルターを通してゴミなどの不

-17-

〔ゲル状変性重合体含有率〕

パラキシレン 100 ml に該変性プロピレン低分子量重合体 10g を 140℃ で溶解させ、この溶液を 140℃ に保温した濾過装置を用いて濾過し、ゲル化物を分別する。採取したゲル化物を加熱真空乾燥してパラキシレンを除去しゲル化物の重量を測定する。

本発明の変性プロピレン低分子量重合体が、滑剤効果に優れ、それを含む組成物の異種基体に対する接着性、および該組成物からなる成形体の印刷特性、ラミコートの密着特性および塩素化物からなる塗膜特性に優れた性能を発揮するためには、その極限粘度〔 η 〕(デカリン溶媒中で 135℃ で測定した値) は 0.03 ないし 0.8 dl/g の範囲にあることが必要であり、さらに 0.05 ないし 0.7 dl/g、とくに 0.06 ないし 0.6 dl/g の範囲にあることが好ましい。極限粘度〔 η 〕が大きくなると、その該変性物の滑剤効果、該変性物を含む組成物の異種基体に対する接着性やその組成物よりなる成形体の印刷特

-16-

溶物を除去する。その後、カラム温度 135℃、流速 1.0 ml/分 に設定した GPC 測定機を用いて測定し、数値比はポリスチレンベースで換算した。

本発明の変性プロピレン低分子量重合体の示差走査熱量計 (DSC) によって測定された融点は、120 ないし 165℃、好ましくは 130 ないし 165℃ の範囲である。なお、ここで融点は次のようにして測定される。すなわち試料を示差走査熱量計 (du point 990 型) に仕込み、室温から 20℃/min の速度で昇温し、250℃ に達した所で 20℃/min の速度で昇温して一旦 25℃ まで下げた後、再び 20℃/min の速度で昇温し、このときの融解ピークから融点を読み取る (多くの場合、複数の融解ピークが現われるので、この場合は低融点側の値を採用した)。

本発明の変性プロピレン低分子量重合体の定荷重針入度法 (TMA 法) によって測定された軟化点は 50 ないし 160℃、好ましくは 60 ないし

-53-

-18-

160℃の範囲である。該低分子量重合体の軟化点が低くなりすぎてもあるいは高くなりすぎても、該低分子量重合体の変性物の滑剤特性、該変性物を含む成形体の印刷特性およびラミコートの密着特性が低下するようになる。軟化点は次の方法で測定される。すなわち試料を圧縮成形法で厚さ1mmの板状シートを作製し、この小片シート(3mm×3mm)をdu pout 社製 Thermal Mechanical Analyzer に仕込み、針加重49gで室温から5℃/minの速度で昇温し、針が0.1mm針入した時の温度を読み取った。

本発明の変性プロピレン低分子量重合体のX線回折法で測定された結晶化度は20ないし65%の範囲であり、好ましくは30ないし65%の範囲である。該低分子量重合体の結晶化度が小さくなりすぎてもあるいは大きくなりすぎても、該低分子量重合体の変性物の滑剤特性、該変性物を含む成形体の印刷特性およびラミコートの密着特性の性能が低下するようになる。結晶化度は次の方法で測定した。X線回折装置(理学

電機社製、RU-100PL)により、2θ4°~30°まで、X線回折図を測定し、作図法により結晶部と非結晶部とを分離し、全X線強度と結晶部のX線強度との比から結晶化度を求めた。

本発明の変性プロピレン低分子量重合体は実質上線状構造を有している。ここで、実質上線状とは、メチル基等アルキル基の短分枝を有する直鎖構造または長分枝鎖を有する鎖状構造であって三次元架橋構造を有しないことを意味し、このことは有機溶媒、たとえばパラキシレンに可溶であってゲル状物が存在しないことによって確認することができる。

本発明の変性プロピレン低分子量重合体の製造に使用されるプロピレン低分子量重合体は、プロピレン成分単位を主成分とする実質上線状であって、立体規則性でかつ結晶性である新規プロピレン低分子量重合体であり、その組性および物性は以下によって特定される。すなわち、
(i) その組成は、プロピレン成分単位(a)が60ないし100重量%、好ましくは70ないし

- 100重量%およびプロピレン以外の炭素原子数が2ないし20、好ましくは2ないし18の範囲にあるα-オレフィン成分単位(b)が0ないし40重量%、好ましくは0ないし30重量%の範囲にあり、その構造が実質上線状であること。
- (ii) デカリン溶媒中で測定した極限粘度(η)が0.03ないし0.8dl/gの範囲にあること。
- (iii) 示差走査熱量計で測定した融点が120ないし165℃、好ましくは130ないし165℃の範囲にあること。
- (iv) 定荷重針入度法(TMA法)で測定した軟化点が50ないし160℃、好ましくは60ないし165℃の範囲にあること。
- (v) X線回折法で測定した結晶化度が20ないし65%、好ましくは30ないし65%の範囲にあること。
- (vi) 100g中に存在する末端ビニル型不飽和結合の含有量が0.005モル以下、好ましくは0.003モル以下の範囲にあること。
- によって特定されるプロピレン低分子量重合体

であり、これらの組成および物性のいずれが前記範囲を外れたプロピレン低分子量重合体を使用しても前述の本発明の変性プロピレン低分子量重合体は得難くなる。その結果、該変性プロピレン低分子量重合体の滑剤効果、該組成物の成形体の印刷特性、ラミコートの密着性および該変性物の塩素化物からなる塗膜の性能が充分でなくなる。

また、該プロピレン低分子量重合体の前記以外の物性として次のものがあげられる。

- (vii) アインタクティシティ(立体規則性)が通常80ないし99%、好ましくは85ないし99%の範囲にあること。

ここで、該プロピレン低分子量重合体の前記(i)ないし(vi)の組成値ないしは物性値は、前述の変性プロピレン低分子量重合体と同様の方法によって測定した。また、該プロピレン低分子量重合体のアインタクティシティ(立体規則性)は¹³C-NMRによりメチル基の炭素原子のシグナルを用いて定量したトライアドタクティシ

ティ (triadstacticity) である。ただし、エチレンに隣接するポリプロピレンのメチル基は除外した。

本発明の変性プロピレン低分子量重合体の製造原料として使用される立体規則性で結晶性の前記プロピレン低分子量重合体は次の方法によって製造することができる。すなわち、該プロピレン低分子量重合体は、以下に示す特定の高活性Ti触媒を用い、水素/α-オレフィン (分圧比) が1以上となるような水素共存下に、プロピレン及びプロピレン以外の炭素原子数が2ないし20の範囲にあるα-オレフィンが0ないし40重量%含まれるα-オレフィン混合物を重合して得られる。その際に使用される高活性Ti触媒は、マグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与体を必須成分とする高活性チタン触媒成分、有機アルミニウム化合物触媒成分及び、有機ケイ素化合物触媒成分から形成される触媒である。なお、本出願人は、該プロピレン低分子量重合体およびその製法に関して、昭和58年

-23-

部、好ましくは300ないし10000重量部の範囲である。該変性反応の際の温度は通常50ないし250℃、好ましくは60ないし200℃の範囲であり、反応の際の時間は通常15ないし480分、好ましくは30ないし420分の範囲である。変性反応に使用する溶剤としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカン、灯油のような脂肪族炭化水素、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、シクロドデカンのような脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、エチルトルエン、トリメチルベンゼン、シメン、ジイソプロピルベンゼンなどの芳香族炭化水素、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、ロージクロロベンゼン、四塩化炭素、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、テトラクロロエチレンのようなハロゲン化炭化水素などを例示することができる。これらの中ではとくにアルキル芳香族炭化水素が好適である。

-25-

5月11日付で「ポリオレフィンワックス及びその製造方法」なる発明の名称で特許出願を行った。詳細には該特許出願明細書に提案した方法によって製造することができる。

本発明の該変性プロピレン低分子量重合体は次の方法で製造することができる。前記プロピレン低分子量重合体と前記不飽和カルボン酸誘導体とを加熱下に反応させることにより、前記グラフト共重合反応が起こる。グラフト共重合反応は溶媒の存在下に溶液状態で実施することも可能であるし、熔融状態で実施することも可能である。該変性反応はラジカル開始剤の存在下に実施するのがとくに好ましい。ラジカル開始剤の使用割合は、前記プロピレン低分子量重合体100重量部に対して通常0.01ないし300重量部の範囲にあることが必要であり、さらに好ましくは0.1ないし200重量部の範囲である。該変性反応を溶液状態で実施する際の溶媒の使用割合は、前記プロピレン低分子量重合体100重量部に対して通常100ないし100000重量

-24-

このような溶媒を用いる場合には、反応生成物中に溶媒が付加している場合が多く、とくにアルキル芳香族炭化水素を用いた場合にその量が多い。さらに、該グラフト変性反応を熔融状態で実施する場合には、前記プロピレン低分子量重合体、前記不飽和カルボン酸誘導体および前記ラジカル開始剤からなる混合物を押出機などを用いて熔融混練することにより変性反応を起こさせることもできる。

前記グラフト変性反応において使用されるラジカル開始剤として代表的なものは有機過酸化物であり、さらに、具体的には、アルキルペルオキシド、アリールペルオキシド、アシルペルオキシド、アロイルペルオキシド、ケトンペルオキシド、ペルオキシカーボネート、ペルオキシカルボキシレート、ヒドロペルオキシド等がある。アルキルペルオキシドとしてはジイソプロピルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジtert-ブチルペルオキシヘキシン-3など、アリールペル

-26-

オキシドとしてはジクミルベルオキシドなど、アシルベルオキシドとしてはジラウロイルベルオキシドなど、アロイルベルオキシドとしてはジベンゾイルベルオキシドなど、ケトンベルオキシドとしてはメチルエチルケトンヒドロベルオキシド、シクロヘキサノンベルオキシドなど、ヒドロベルオキシドとしてはtert-ブチルヒドロベルオキシド、クメンヒドロベルオキシドなどを挙げることができる。これらの中では、ジ-tert-ブチルベルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジtert-ブチルベルオキシ-ヘキシン-3、ジクミルベルオキシド、ジベンゾイルベルオキシドなどが好ましい。

本発明の不飽和カルボン酸誘導体グラフト共重合変性プロピレン低分子量重合体は、プロピレン重合体に配合することにより押出成形時に優れた滑剤効果が得られ、また該組成物の異種基体に対する接着性および該組成物から得られる成形体表面は印刷特性に優れており、さらには該組成物から形成されたラミコートは基体と

-27-

重量部に対して0.1ないし50重量部の範囲である。

さらに該変性プロピレン低分子量重合体を含む組成物をラミコートして使用するためには、該変性プロピレン低分子量重合体の配合割合は該プロピレン重合体100重量部に対して通常1ないし50重量部、好ましくは2ないし40重量部の範囲である。

さらに、本発明の変性プロピレン低分子量重合体のハロゲン化合物は、未変性プロピレン重合体にくらべて種々の有機溶媒に対する溶解性が著しく向上するようになり、該ハロゲン化合物を被膜形成要素として使用することによって得られる塗膜は密着性、塗膜強度、耐熱性などの塗膜特性に優れているという特徴を有している。該ハロゲン化合物が塩素化合物である場合には、該変性物の塩素化合物を調整する際の塩素化の割合は、塩素化後の塩素化合物の塩素含有率の割合が通常5ないし80重量%、好ましくは10ないし70重量%の範囲に達するまで実施される。

-29-

の密着特性が優れている。

プロピレン重合体の押出成形時の滑剤として使用するためには、該変性プロピレン低分子量重合体の配合割合は該プロピレン重合体100重量部に対して通常0.1ないし10重量部、好ましくは0.5ないし5重量部の範囲である。

該変性プロピレン低分子量重合体を含む組成物を異種基体、たとえば銅、アルミニウム、銅、ステンレス、鉛などの金属、あるいはナイロン、エチレン・酢酸ビニル共重合体ケン化物、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂などの極性プラスチックまたは紙と接着させるためには、該変性プロピレン低分子量重合体の配合割合は該プロピレン重合体100重量部に対して0.1ないし50重量部の範囲である。

また、該変性プロピレン低分子量重合体は、プロピレン重合体に無機充填剤やガラス繊維を添加する場合のバインダーとしても極めて有用であり、この場合の該変性プロピレン低分子量重合体の配合割合は該プロピレン重合体100

-28-

本発明の変性プロピレン低分子量重合体は、一部の溶剤に対する溶解性が良好であり、従ってこのような溶剤に溶解した溶液は、各種基材、例えば金属、ポリオレフィン、ガラスなどの被覆剤、無機フィラー、ガラス繊維などの表面処理剤、接着剤、塗料などに使用することができる。このような目的に使用される溶剤としては、四塩化炭素、トリクレン、クロロホルム、クロロベンゼンのようなハロゲン化炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘキセンのような炭化水素などが好適である。

本発明の変性プロピレン低分子量重合体はまた通常のプロピレン重合体または共重合体と同様に押出成形、射出成形、中空成形、真空成形などによってフィルム、シート、中空ビン、管、各種成形品に成形して利用することができる。このような種々の用途において、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、染料、各種充填剤などを適宜配合することができる。

本発明の変性プロピレン低分子量重合体はま

-30-

他の樹脂やゴムの改質剤として多くの樹脂やゴムに配合して用いることもできる。例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体などとブレンドして使用することができる。

通常の成形法によって得られたこれからの組成物のフィルム、シート、チューブ、パイプ、中空ビン等各種成形品の溶剤による塗着性、接着性、印刷性等を改良することもできる。一般に同様の効果が無定形の共重合ゴムをブレンドした場合にも認められるものの、この場合、ブレンド後の組成物の機械的強度や硬度が低下するなどの欠点を有するが、本発明の変性プロピレン低分子量重合体をブレンドした組成物の場合は、まだ結晶性を有しているためこのような欠点がない。

次に、本発明の変性プロピレン低分子量重合体を実施例によって具体的に説明する。

-31-

実施例2～9及び比較例1～5

表1に示したプロピレン低分子量重合体を用い、不飽和カルボン酸またはその酸無水物の種類と量、過酸化物の種類と量を変更するほかは、実施例1と同様の方法で反応を行うことにより、各種変性プロピレン低分子量重合体を調製した。結果を表1に示した。

(印刷適性評価方法)

プロピレン単独重合体(η : 2.0 dl/g)に、前記方法で調製したグラフト共重合変性プロピレン低分子量重合体を5重量%をブレンドした組成物から作成した射出成形板に水性インキ(東洋インキ製造KK製、商品名アクアキング)をドクターブレード(1 mil)で塗布した。水性インキを塗布した際の該成形板上でのインキの親和性(インキのはじき現象が起こらないかどうか評価基準として、はじき現象が生じる場合を×生じない場合を○とした)および乾燥後の塗膜の密着性を基盤目試験で調べた。結果を表1に示した。

-33-

実施例 1

プロピレン単独低分子量重合体(極限粘度 η : 0.27 dl/g, M_w/M_n : 2.3, 融点151℃、軟化点130℃、結晶化度56%、末端ビニル型不飽和結合の含有量 1.53×10^{-3} モル/100g、立体規則性94%) 500gを、1.5Lのガラス製反応器に仕込み、170℃にて溶解した。次いで、無水マレイン酸2.63gおよびジ-tert-ブチルペルオキシド(以下DTBPOと略す) 2.63gとを添加し、5時間加熱反応させた後、溶融状態のまま5mmHg真空中で1時間脱気処理して揮発分を除去し、その後冷却した。得られた無水マレイン酸グラフト変性プロピレン低分子量重合体は無水マレイン酸グラフト量が100gの無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン低分子量重合体中に、2.6gであり、(η) 0.17 dl/g M_w/M_n 2.0、融点147℃、軟化点126℃、結晶化度55%、で末端ビニル型不飽和結合は検出されなかった。

-32-

なお、比較のため該変性プロピレン低分子量重合体を添加しなかった場合にはじき現象が著しく、印刷不可能であった。

(ラミコート特性の評価方法)

プロピレン重合体(η : 1.25 dl/g)に、前記の方法で調製したグラフト変性プロピレン低分子量重合体10重量%を配合した組成物を溶融し、バーコーターでAL板上に膜厚100 μ に塗布し、密着性を基盤目テストで測定した。

また、塗布した被膜の形性能およびそのブロッキング性についても調べた。評価方法は、下記に示す。なお、比較のために変性プロピレン低分子量重合体をブレンドしなかった場合には、密着性は5/100であった。

(i) 被膜形成能の判定基準

- ……………ヒビ割れせず、均一な膜厚の被膜が形成出来る。
- ×……………ヒビ割れを生ずるかあるいは、均一な膜厚の被膜が形成出来ない。

-57-

-34-

(2) ブロッキング性判定基準

(判定方法) ……コーティング面同志を100

g/cm² の圧力で重ね合わせ

40℃ 70% RHの状態に24

時間放置した後以下の判定

基準でブロッキング性を評価した。

5 …… 剝離するとき、全々抵抗を感じない

4 … … … やや抵抗を感じる

3 明確に抵抗を感じる

2 … … … 剝離するのにかかりの力を必要とする

1 ……剝離するとき、コーティング塗膜がはがれる。

表 1

項 目	変 性 反 応 条 件									
	基 剤 プ ロ ビ レ ン 低 分 子 量 重 合 体								変 性 モノマーの 種	変 性 (*1) モノマーの 供 給 量
	(η) (dl/g)	コモノマー含量 (mol%)	分子重量分布 (Mw/Mn)	融 点 ($^{\circ}$ C)	軟化点 ($^{\circ}$ C)	結晶化度 (%)	立体規則 性 (%)	末端ビニル二重結合 (mol/100g wax)		
実施例										
実施例 1	0.27	— (0)	2.3	151	130	56	94	1.53×10^{-3}	無水マレイン酸	5.0
＃ 2	0.30	エチレン (29)	2.4	142	110	45	91	1.6×10^{-3}	＃	3.0
＃ 3	0.35	— (0)	5.2	153	140	55	94	1.3×10^{-3}	＃	6.0
＃ 4	0.60	— (0)	2.5	155	145	54	96	1.4×10^{-3}	＃	2.0
＃ 5	0.27	— (0)	2.3	151	130	56	94	1.53×10^{-3}	＃	10.0
＃ 6	＃	＃	＃	＃	＃	＃	＃	＃	＃	1.0
＃ 7	＃	＃	＃	＃	＃	＃	＃	＃	＃	5.0
＃ 8	＃	＃	＃	＃	＃	＃	＃	＃	＃	6.0
＃ 9	＃	＃	＃	＃	＃	＃	＃	＃	メタクリル酸	5.0
比較例 1	0.30	エチレン (50)	6.0	—	40	5	10	1.3×10^{-3}	無水マレイン酸	4.0
＃ 2	1.5	— (0)	5.0	159	150	54	97	1.4×10^{-3}	＃	2.0
＃ 3	0.02	— (0)	2.1	60	30	10	55	1.5×10^{-3}	＃	4.0
＃ 4	0.27	— (0)	2.3	151	130	56	94	1.53×10^{-3}	＃	3.0
＃ 5	0.27	— (0)	2.3	151	130	56	94	1.53×10^{-3}	＃	0.001
＃ 6	0.25	— (29)	2.0	140	105	45	92	0.039	＃	5.0

*1: 供給量の単位 (g / 100 基剤)

*2: ゲル化物を除いた試料で測定

表 1 (つづき)

項 目 実施例	変性反応条件		変性プロピレン低分子量重合体							印刷適正 親和性
	ペルオキシド の 種 類	ペルオキシド(*1) の 供 給 量	(η) (dl/g)	変性モノマー含量 (g/100g基剤)	分子量分布 (Mw/Mn)	融 点 ($^{\circ}$ C)	軟化点 ($^{\circ}$ C)	結晶化度 ($^{\circ}$ C)	ゲル含量 (wt%)	
実施例1	DTBPO	0.50	0.17	2.6	2.0	147	126	55	0	○
" 2	"	0.40	0.20	1.3	1.9	140	107	43	0	○
" 3	"	0.60	0.18	3.8	4.6	146	138	53	0	○
" 4	"	0.30	0.41	1.0	2.2	151	140	53	0	○
" 5	"	0.8	0.12	7.0	1.8	142	120	52	0	○
" 6	"	0.1	0.23	0.8	2.1	149	129	56	0	○
" 7	"	0.8	0.09	3.8	1.9	146	120	50	0	○
" 8	2,5-ジメチル-2,5-ジ- <i>n</i> -ブチルパーオキシスズサン	0.5	0.18	3.0	2.0	145	126	55	0	○
" 9	DTBPO	1.0	0.15	2.0	2.1	147	127	55	0	○
比較例1	"	0.30	0.19	2.3	4.2	—	35	4	0	○
" 2	"	0.20	0.9	1.3	4.5	155	148	53	0	×
" 3	"	0.30	0.01	3.0	1.9	50	28	8	0	○
" 4	"	2.0	0.05	22	1.7	80	45	25	0	○
" 5	"	0.001	0.26	0.008	2.3	151	130	56	0	×
" 6	"	0.50	0.15(*2)	2.3	1.9(*2)	135	100	42	0.07	○

-37-

表 1 (つづき)

項 目 実施例	印 刷 適 性	ラミコーティング適正		
	密 着 性 (X/100)	密 着 性 (X/100)	ブロッキング性	被 膜 性 能
実施例1	100	100	4	○
" 2	98	96	4	○
" 3	100	100	4	○
" 4	95	95	5	○
" 5	100	100	4	○
" 6	93	92	4	○
" 7	100	100	4~3	○
" 8	100	100	4	○
" 9	98	95	4	○
比較例1	100	100	2	○
" 2	25	18	5	○
" 3	100	80	2	×
" 4	100	100	2	(ヒビ割れ)
" 5	28	20	4	×
" 6	95	90	4	(ヒビ割れ)
				(均一な膜が出来ない)

出願人 三井石油化学工業株式会社
代理人 山 口 和